

Docket # 3905
USSN: 09/519,408
A.4: 2811

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

AD

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05139735 A**

(43) Date of publication of application: **08 . 06 . 93**

(51) Int. Cl. **C01G 1/00**
B01J 19/12
C01G 3/00
C30B 23/08
C30B 29/22
// H01B 12/06

(21) Application number: **03301794**

(71) Applicant: **TOYOTA MOTOR CORP**

(22) Date of filing: **18 . 11 . 91**

(72) Inventor: **FUNATSU JUN**

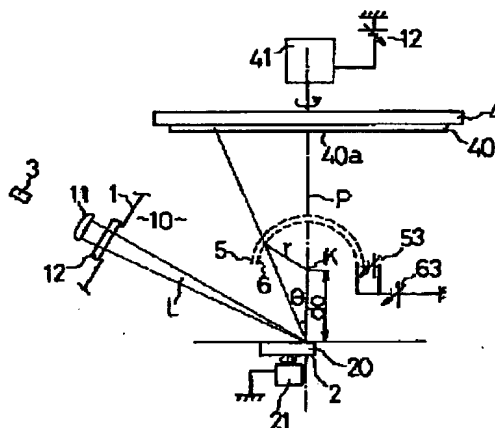
(54) **THIN FILM FORMING DEVICE BY LASER
ABLATION METHOD**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a thin film forming device by the laser ablation method favorable to make a thin film composition uniform.

CONSTITUTION: The device consists of a vacuum vessel 1, a target 20 (oxide superconductor), pulse laser generator 3 (excimer laser: ArF), a substrate 40, to which negative charge is given, a dome shaped grid 5 and a dome shaped screen 6. By irradiating the target 20 with pulse laser beam in a state that the target 20 is rotated by the motor 21 and the substrate 40 is rotated by the motor 41, laser ablation which is explosive dissociation, is generated to form a ionized material high in speed and a neutralized material relatively slow in speed. The neutralized material flies in wide range and the ion is diffused in wide angle by electric field of the screen 6 and the grid 5 to film-form on the substrate 40.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-139735

(43)公開日 平成5年(1993)6月8日

(51)IntCl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 G 1/00

S 7202-4G

B 0 1 J 19/12

G 6345-4G

B 6345-4G

C 0 1 G 3/00

Z A A

7202-4G

C 3 0 B 23/08

Z 9040-4G

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平3-301794

(22)出願日

平成3年(1991)11月18日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 船津 準

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動

車株式会社内

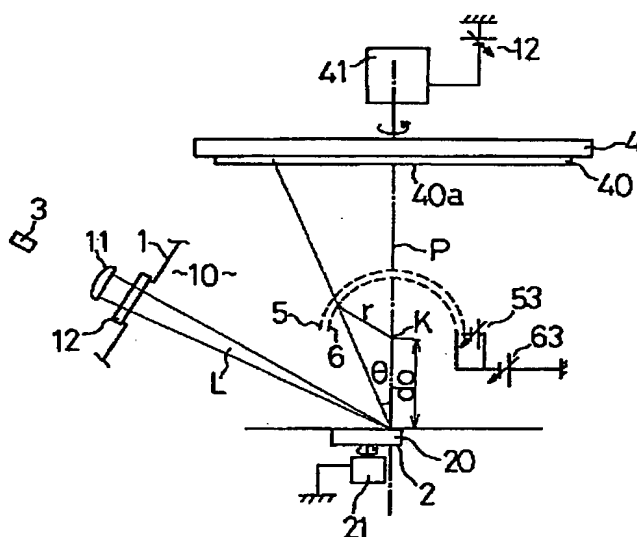
(74)代理人 弁理士 大川 宏

(54)【発明の名称】 レーザアブレーション法による薄膜形成装置

(57)【要約】

【目的】 薄膜の組成の均一化に有利なレーザアブレーション法による薄膜形成装置を提供する。

【構成】 装置は、真空容器1とターゲット20(酸化物系超伝導体)とパルスレーザ発振器3(エキシマレーザ: ArF)と負の電位が与えられる基板40とドーム形状のグリッド5とドーム形状のスクリーン6とをもつ。モータ21によりターゲット20を回転させるとともにモータ41により基板40を回転させた状態で、パルスレーザビームをターゲット20に照射し、爆発的な解離であるレーザアブレーションを発生させ、イオン化された速度が速い物質と、比較的速度の遅い中性物質とを生じさせる。中性物質は広範囲で飛来し、イオンはスクリーン6とグリッド5との電界により広い角度に拡散され、基板40で成膜される。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空室をもつ真空容器と、該真空室に配置されターゲットを保持するターゲット保持部と、該ターゲットにレーザアブレーションを生じさせる高エネルギー密度のレーザビームを照射するレーザ発振器と、該真空室に配置され負の電位が与えられる薄膜形成面をもつ基板を保持する基板保持部と、該基板保持部と該ターゲット保持部との間に位置しレーザアブレーションで生成した粒子が通る通路に配置され負の電位が与えられるグリッドとで構成され、レーザアブレーションで生成されたイオンを該グリッドで該基板に向けて拡散飛来させる様にすることを特徴とするレーザアブレーション法による薄膜形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はレーザアブレーション法による薄膜形成装置に関する。本発明は例えば酸化物超伝導体の薄膜を形成する際に利用できる。

【0002】

【従来の技術】 近年、レーザアブレーション法による薄膜形成装置が開発されつつある。この装置は、極めて高エネルギー密度のレーザビーム、一般的には、紫外域で高出力のエキシマレーザのパルスレーザビームを用い、そのレーザビームを高真空状態で固体ターゲットに照射し、その表面で爆発的な解離であるレーザアブレーションを発生させ、そして、レーザアブレーションで放出された原子、イオン等の粒子を基板上に堆積させ、薄膜を成長させる方法である。

【0003】 上記したレーザアブレーションは、非熱的な性質をもつとされており、熱的なレーザプロセスと比較して、イオン化率、放出粒子の運動エネルギーも極めて大きい。上記したレーザアブレーション法による薄膜形成装置で形成した薄膜は、その組成、厚みが不均一であった。その理由は次の様であると考えられている。即ち、レーザアブレーションでは、ターゲット材料の表面において、主として、イオン化された速度が速い物質と、比較的速度の遅い中性物質とが生じ、両者が基板に向けて飛来する。ここで、中性物質は、照射点の法線方向に対して $\cos \theta$ の分布で放出されるので、かなり広い範囲で基板に向けて飛来する。一方、イオン化された物質は、照射点の法線方向に対して $\cos^n \theta$ ($n \gg 1$)の分布で放出されるので、照射点からほとんど広がらずに基板に向けて集中的に飛来する。そのため、基板の薄膜形成面で形成された薄膜のうち、中央部ではイオン化された物質が増し、周辺部では中性物質が相対的に増し、薄膜の組成に不均一が生じる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記した実情に鑑みなされたものであり、その目的は、膜の組成の均一化に有利なレーザアブレーション法による薄膜形成装

2

置を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明にかかるレーザアブレーション法による薄膜形成装置は、真空室をもつ真空容器と、真空室に配置されターゲットを保持するターゲット保持部と、ターゲットにレーザアブレーションを生じさせる高エネルギー密度のレーザビームを照射するレーザ発振器と、真空室に配置され負の電位が与えられる薄膜形成面をもつ基板を保持する基板保持部と、基板保持部とターゲット保持部との間に位置しレーザアブレーションで生成した粒子が通る通路に配置され負の電位が与えられるグリッドとで構成され、レーザアブレーションで生成されたイオンをグリッドで基板に向けて拡散飛来させる様にすることを特徴とするものである。

【0006】 レーザ発振器は、一般に、紫外域で高出力のエキシマレーザ、あるいは、Nd:YAGレーザをQスイッチ等によりパルスの発振するものとする。エキシマレーザはArF、KrF、XeClなどを採用できる。ターゲットとしては、金属、非金属、半導体、絶縁体、多成分系の酸化物超伝導体を採用できる。多成分系の酸化物超伝導体としては、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ がある。グリッドは、グリッド曲率半径の小さなものをターゲットに近接した位置に配置することが好ましい。ターゲットに近い位置でイオンを効果的に拡散できるため、イオンの拡散性を大きくすることができるからである。但し、グリッドをターゲットに近接しすぎると、レーザビームでグリッドが損傷する可能性が高くなるので、留意する必要がある。

【0007】

【作用】 レーザアブレーションで生成されたイオン、中性物質（クラスタも含む）は基板に向けて飛来するが、イオンはグリッドで拡散される。そのため、イオンは広範囲で基板に向けて飛来する。

【0008】

【実施例】 以下本発明の実施例を説明する。本実施例にかかる薄膜形成装置は、図1に示す様に、真空室10をもつ真空容器1と、ターゲット20を保持するターゲット保持部2と、パルスレーザ発振器3と、ターゲット20の真上に位置して真空室10に配置され負の電位が与えられる基板40を保持する基板保持部4と、基板保持部4とターゲット保持部2との間に位置するドーム形状のグリッド5と、グリッド5に近接するドーム形状のスクリーン6とで構成されている。グリッド5の電位は可変電圧源53により付与される。スクリーン6の電位は可変電圧源63により付与される。グリッド5の開口とスクリーン6の開口とは互いに対面する様に設定されている。レーザアブレーションで発生したイオン、中性物質の通過性を確保し、半球面状の電界を印加するため等である。さらに、真空容器10には凸レンズ11、光学窓12が設けられ、凸レンズ11、光学窓12を通して

レーザビームLがターゲット20に向けて照射される。ターゲット20の材質は固体の $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ である。ターゲット保持部2はモータ21により回転される。基板保持部4はモータ41により回転される。

【0009】パルスレーザ発振器3は紫外域のエキシマレーザビーム(ArF、発振波長:193nm、パルス:10~300Hz、ピーク出力:100W(300mJ))を発振する。ここで本実施例では、スクリーン6の中心Kとターゲット20との距離dは10~30mmとされている。スクリーン6の半径rは15~30mmとされている。グリッド5とスクリーン6との間隔距離は2~10mmとされている。

【0010】本実施例では、スクリーン6はアースに対し負の V_{ss} の電位が付与され、グリッド5はアースに対し負の V_{gs} の電位が付与され、基板40はアースに対し負の V_{sub} (~500V)の電位が付与される。また、ターゲット保持部2はアースになる。そして成膜時には、真空室10内を 10^{-7} から 10^{-8} Torrの超高真空状態にし、モータ21によりターゲット20を回転させるとともにモータ41により基板40を回転させる。その状態で、凸レンズ11、光学窓12を通してパルスレーザ発振器3からパルスレーザビームLがターゲット20に向けて照射される。レーザビームの最大強度は 10^6 W/cm²程度である。これにより、ターゲット20の表面に爆発的な解離であるレーザアブレーションが発生し、イオン化された速度が速い物質と、比較的速度の遅い中性物質とが飛来する。ここで、中性物質は、グリッド5、スクリーン6の電位による吸引効果を基本的には受けることがない。即ち、中性物質は、一部がグリッド5、スクリーン6に付着するものの、残りの大部分は広範囲で真っ直ぐ基板40の薄膜形成面40aに向けて飛来する。

【0011】一方、イオン化された物質(速度:~ 3×10^5 m/s程度)は、本来的にはレーザ照射位置の法線Pにそって集中的に飛来するものであるが、本実施例ではグリッド5、スクリーン6の電位による吸引を受けて拡散し、ドーム形状のグリッド5方向に集まる。このとき本実施例では $V_{gs} = -10 \sim -100$ Vとすることにより、効率よく、グリッド5を損傷することなく、グリッド5にイオンを集めることができる。また本実施例では、 $V_{gs} - V_{ss} = -100 \sim -200$ Vの電位を付与しているため、イオンはスクリーン6とグリッド5との電界により加速されつつ、広い角度に拡散される。そのため、中性物質と同様に、イオンも広範囲で基板40に向けて飛来し、その結果、基板40の薄膜形成面40a全体で堆積され、厚み1000Å程度の均一組成の薄膜が形成される。

【0012】図2はイオン、中性物質の拡散の度合いを示す。図2の横軸は角度 θ 、縦軸は相対数を示す。ここで、相対数とは、{(角度 θ において飛来する粒子の数

$n\theta$ / (角度 $\theta = 0$ において飛来する粒子の数 n_0)}を意味する。図2において○印は中性物質を示し、△印はイオン(グリッド5なし)を示し、◇印はイオン(グリッド5あり、 $r = 50$ mm、 $V_{gs} = -150$ V)を示し、□印はイオン(グリッド5あり、 $r = 25$ mm、 $V_{gs} = -200$ V)を示す。

【0013】図2の特性線A0に示す様に、中性物質の場合には、角度 θ が大きくなっても相対数の低下は比較的小さく、即ち中性物質は広範囲で飛来することがわかる。またイオンの場合には、図2の特性線A1に示す様に、グリッド5無しの場合には、角度 θ が大きくなるにつれて相対数が小さくなる。即ちイオンは狭い範囲で飛来する。また、図2の特性線A2に示す様に、グリッド5有りの場合には、角度 θ が大きくなっても相対数の低下は少なくなり、即ち、イオンは比較的広範囲に飛来することがわかる。更にまた、図2の特性線A3に示す様に、グリッド5有り、しかも $r = 25$ mm、 $V_{gs} = -200$ Vとした場合には、グリッド5の曲率半径が小さく、かつ電位による吸引力が強いので、角度 θ が大きくなっても相対数の低下は一層少なくなり、即ち、特性線A3と特性線A0との比較で理解できる様に、イオンは中性物質よりも広範囲に飛来できることがわかる。そのため、グリッド5を設けた場合には薄膜の組成比を均一化するのに有利であることがわかる。なお、上記試験例では、中性物質は YO_{2-x} 、 BaO_{1-x} 、 Cu_2O_{1-x} などであり、イオンは $YBa_2Cu_3O_{7-x}^{-1}$ 、 $YO_{1.2-x}^{-1}$ などと考えられている。

【0014】また図3に他の試験例を示す。この試験例では基本的には前記した試験例と同じ条件で行った。この場合には、ターゲット20は酸化物超伝導体($YBa_2Cu_3O_{7-x}$)である。したがって、ターゲット20でレーザアブレーションが生じると、基本的には、Y原子1個、Ba原子2個、Cu原子3個の割合でターゲット20から基板40の薄膜形成面40aに向けてイオン、中性物質が飛来することになる。よって本来的には、薄膜中におけるCu/Yは3、Ba/Yは2、Cu/Ba 1.5の比率となるものである。なお、Y、Cu、Baともにイオン、中性物質になるものと考えられている。この試験例では、レーザ強度は 50 J/cm²、グリッド5の半径 $R = 50$ mm、 $V_{ss} = -50$ V、 $V_{gs} = -150$ V、 $V_{sub} = -100$ Vの条件で行った。

【0015】試験結果を図3に示す。ここで図3の縦軸は組成比及び超伝導現象の臨界温度を示し、横軸は角度 θ を示す。また、△印はグリッド5無しの場合のCu/Yを示し、▲印はグリッド5有りの場合のCu/Yを示す。○印はグリッド5無しの場合のBa/Yを示し、●印はグリッド5有りの場合のBa/Yを示す。□印はグリッド5無しの場合のCu/Baを示し、■印はグリッド5有りの場合のCu/Baを示す。

【0016】Cu/Yについて説明する。即ち、グリッド5無しの場合には、△印で示す様に、 θ が0から20度程度の域ではCu/Yが3程度であるが、 θ が30度、40度になると、Cu/Yが2.5程度に低下する。一方、グリッド5有りの場合には、▲印で示す様に、 θ が30度程度の域であってもCu/Yが3程度であり、 θ が40度でもCu/Yは2.8程度に維持される。

【0017】Ba/Yについて説明する。即ち、グリッド5無しの場合には、○印に示す様に、 θ が0から20度程度の域ではBa/Yが2程度であるが、 θ が30度、40度になると、Ba/Yが1.6から1.5程度に低下する。一方、グリッド5有りの場合には、●印で示す様に、 θ が30度程度の域でもBa/Yが2程度であり、 θ が40度でもBa/Yは1.8~1.9程度に維持される。

【0018】Cu/Baについて説明する。即ち、□印に示すグリッド5無しの場合と、■印に示すグリッド5有りの場合とは、Cu/Baともに1.5程度であり、変わらない。その理由は、主としてCu、Baとも飛来量が減少するためであると推定される。また、図3において特性線W1はグリッド5無しの場合における臨界温度を示し、特性線W2はグリッド5有りの場合における臨界温度を示す。特性線W1、特性線W1に示す様に、角度 θ が20°程度までの領域では、グリッド5無しの場合、グリッド5有りの場合ともに、臨界温度は大差ないものの、角度 θ が30度、40度に至ると、組成比が所定値からずれるグリッド5無しの場合には臨界温度は大きく低下するものの、組成比のずれが少ないグリッド5有りの場合には臨界温度の低下は少ないことがわかる。

【0019】上記した試験結果からも理解できる様に、グリッド5が無い場合には薄膜の組成比が所定の値からずれ、超伝導現象を示す臨界温度 T_c も降下する。この点、本実施例にかかるグリッド5によるイオン拡散作用は、薄膜の組成比の均一化に有効であり、超伝導現象を示す臨界温度を高温に維持するのに有利であることがわかる。

【0020】なお図2に示す試験結果、図3に示す試験結果ともに、薄膜中における元素の同定はオージェ電子分光ESCA等により行った。

(他の実施例) 真空室の別室に駆動モータを配置するとともに、駆動モータで移動する可動体にグリッド及びターゲットの一方を装備し、駆動モータにより可動体を移動させ、これによりグリッドとターゲットとの間隔距離を調整する構成にもできる。この場合には、グリッドとターゲットとの間隔距離を調整できるので、ターゲット表面で発生したイオンをグリッドで拡散するイオン拡散度合いを調整できる効果が得られる。

【0021】

【発明の効果】本発明のレーザアブレーション法による薄膜形成装置によれば、集中飛来しがちのイオンを拡散できるので薄膜の組成の均一化に有利である。更に、拡散作用をもつグリッドをターゲットに近接させれば、ターゲット近くで拡散できるので、イオンの拡散の度合いを大きくするのに有利であり、薄膜の組成の均一化に一層有利である。本発明装置を超伝導材料からなる薄膜の形成に適用すれば、超伝導材料の組成の均一化を図り得、そのため超伝導現象を示す臨界温度を高温に維持するのに有利である。また、ITO (Indium Tin Oxide) 膜のような多成分系の透明導電極に用いた場合、光の透過率、膜の導電率の向上に寄与できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】装置の要部の構成図である。

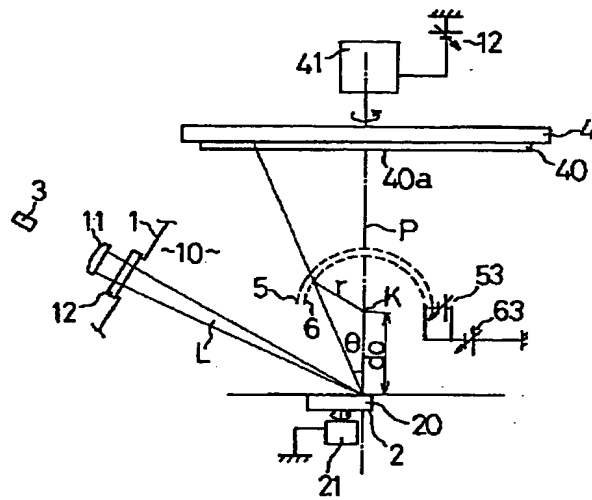
【図2】グリッドを設けた場合と設けない場合におけるイオン及び中性物質の飛来の広がり具合を示すグラフである。

【図3】他の試験例における組成比と角度との関係を示すグラフである。

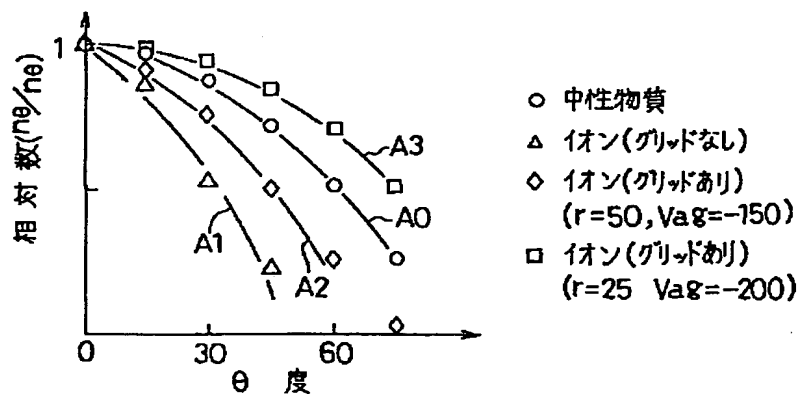
【符号の説明】

図中、10は真空室10、1は真空容器、20はターゲット20、2はターゲット保持部、3はパルスレーザ発振器、4は基板保持部、40は基板、5はグリッド、6はスクリーンを示す。

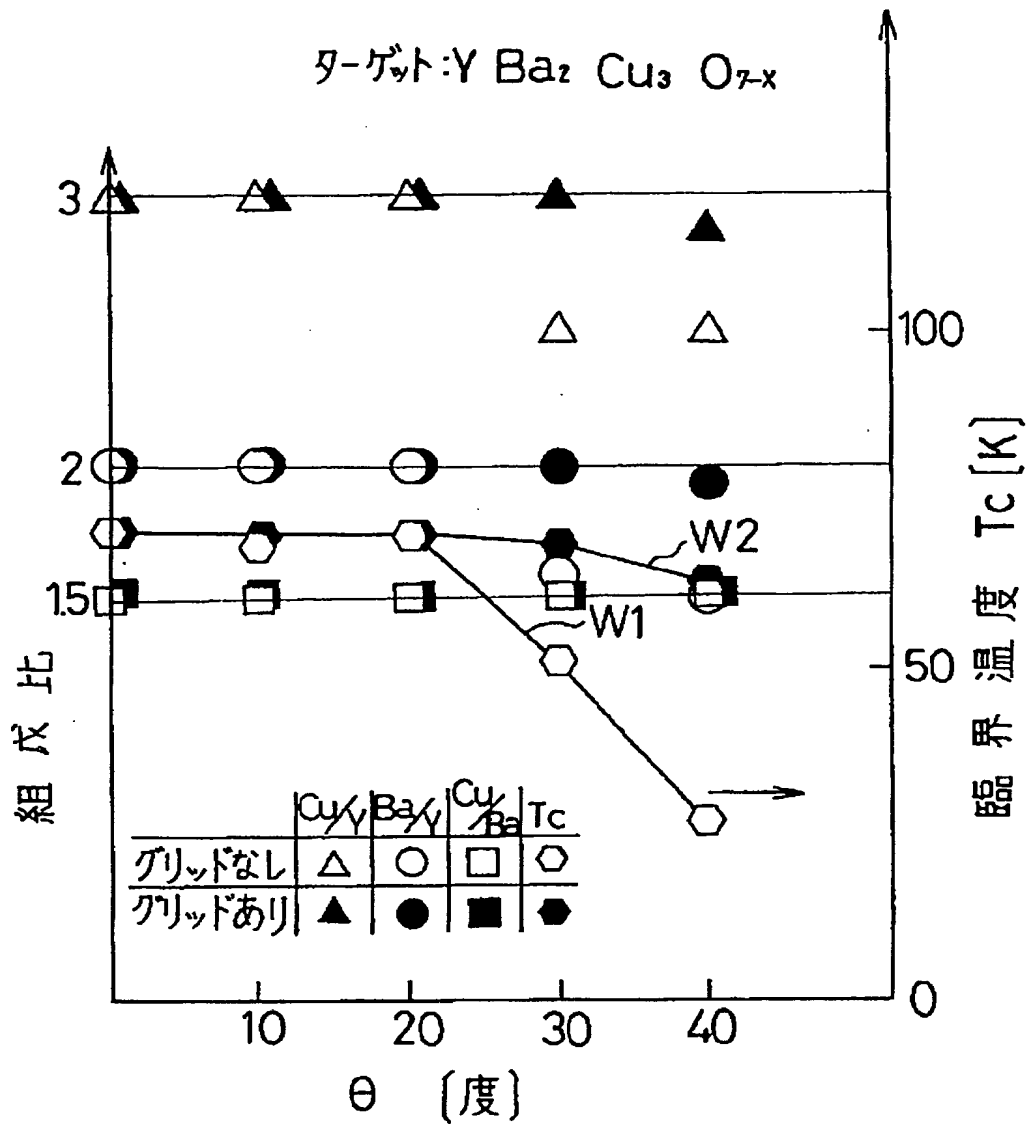
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

C30B 29/22

// H01B 12/06

識別記号

501

庁内整理番号

H 7821-4G

8936-5G

F I

技術表示箇所